






METHOD FOR IMPREGNATING POROUS SUBSTRATE**Publication number:** JP2003128833**Publication date:** 2003-05-08**Inventor:** SANGUINETI ALDO; PEREGO ANDREA**Applicant:** AUSIMONT SPA**Classification:****- international:** *B01D67/00; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/32; C08J5/22; H01M8/10; B01D67/00; B01D69/00; B01D71/00; C08J5/20; H01M8/10; (IPC1-7): C08J9/42; C08J5/22; H01M8/02; H01M8/10; C08L27/12***- european:** *B01D67/00J18; B01D69/10; B01D69/12; B01D71/32; C08J5/22B2B2B; C08J5/22D2; H01M8/10E2***Application number:** JP20020233712 20020809**Priority number(s):** IT2001MI01745 20010809**Also published as:** EP1285688 (A1)
 US6939581 (B2)
 US2005238813 (A1)
 US2003035898 (A1)
 EP1285688 (B1)

more >>

Report a data error he**Abstract of JP2003128833**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent film blocked to gas flow that can be used in the process for fuel cell and electrochemistry. **SOLUTION:** A method for impregnating a porous substrate comprises the steps of: (1) preparing an aqueous colloidal dispersion of a thermoplastic (per) fluoropolymer; (2) (a) concentrating or diluting the dispersion obtained in (1); (b) optionally adding a surfactant for obtaining the dispersion having a surface tension of lower than 40 mN/m; (3) impregnating porous substrate with the latex obtained in (2b); (4) heat-treating at a temperature from 20 deg.C higher than glass transition temperature of the thermoplastic polymer to lower than 200 deg.C; (5) (a) crosslinking an ionomer when the ionomer has a lower equivalent than 650 g/eq; (b) converting a functional group to a corresponding salt; and (6) optionally treating film at room temperature in an acidic aqueous solution of an inorganic strong acid, subsequently cleaning in deionized water.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-128833

(P2003-128833A)

(43)公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テーマコード(参考)
C 0 8 J 9/42	CEW	C 0 8 J 9/42	CEW 4 F 0 7 1
5/22	1 0 1	5/22	1 0 1 4 F 0 7 4
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 5 H 0 2 6
8/10		8/10	
// C 0 8 L 27:12		C 0 8 L 27:12	
審査請求 未請求 請求項の数17 OL (全 12 頁)			

(21)出願番号 特願2002-233712(P2002-233712)
(22)出願日 平成14年8月9日(2002.8.9)
(31)優先権主張番号 M I 2 0 0 1 A 0 0 1 7 4 5
(32)優先日 平成13年8月9日(2001.8.9)
(33)優先権主張国 イタリア (IT)

(71)出願人 392001645
オーシモント エス. ピー. エー.
AUSIMONT SOCIETA PER
AZIONI
イタリア、ミラノ ピアッツェッタ マウ
リリオ ボッシ 3
(72)発明者 アルド サングイネティ
イタリア、20142 ミラノ、ヴィア デ
プレティス 46
(74)代理人 100065248
弁理士 野河 信太郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔性基体の含浸方法

(57)【要約】

【課題】 燃料電池および電気化学の工程に使用可能な
ガスの流れに対して塞がれている透明な膜を提供する。

【解決手段】 次の工程を含む、多孔性基体の含浸方
法:

- 1) 熱可塑性(パー)フッ素化ポリマーの水性コロイド
分散体の調製;
- 2) a) 1) で得られた分散体の濃縮または希釈;
b) 40 mN/mより低い表面張力を有する分散体を
得るための界面活性剤の任意の添加;
- 3) 2 b) で得られるラテックスでの多孔性基体の含
浸;
- 4) 熱可塑性ポリマーのガラス転移温度より20℃高
く、200℃より低い温度での熱処理;
- 5) a) イオノマーが650 g/eqより低い当量を
有するとき、イオノマーの架橋;
b) 官能基の対応する塩への変換;
- 6) 無機の強酸の酸性水溶液中における室温での任意
の膜処理と、その後の脱イオン水での洗浄。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の官能基：

ー $-\text{SO}_3\text{H}$ に変換可能な官能基、好ましくはスルホンフルオリド、または

ー $-\text{COOH}$ に変換可能な官能基、好ましくはアシルフルオリド、を含む熱可塑性(パー)フッ素化ポリマーの水中コロイド分散体を用いて行われる、使用条件下で不活性なポリマー化合物により形成される多孔性基体の含浸方法であって、該水性分散体中の熱可塑性(パー)フッ素化ポリマーが、次のモノマー：

(A) 少なくとも一つのエチレン不飽和を含む1以上の(パー)フッ素化モノマーから導かれるモノマー単位、および(B) 上記の酸性基に変換可能な官能基を含む1以上の(パー)フッ素化モノマーの乳化重合により得ることができ、該方法が、次の工程：

1) 少なくとも次のモノマー：

(A) 少なくとも1つのエチレン不飽和を含む1以上の(パー)フッ素化モノマーから導かれるモノマー単位、および(B) 上記の酸性基に変換可能な官能基を含む1以上の(パー)フッ素化モノマーの乳化重合による、熱可塑性(パー)フッ素化ポリマーの水性コロイド分散体の調製；

2) a) ラテックス中に10%～65重量%、好ましくは20%～50重量%の固形分含量を有する1)で得られる分散体の濃縮または希釈；

b) 40mN/mより低い、好ましくは30mN/mより低い表面張力の分散体を得るための界面活性剤の任意の添加；

3) 2b)で得られるラテックスによる多孔性基体の含浸；

4) 熱可塑性イオノマー性ポリマーのガラス転移温度より20℃、好ましくは50℃高く、200℃以下、好ましくは80℃～200℃、より好ましくは120℃～200℃の範囲の温度で操作する熱処理；

5) a) 当量が650g/eqより低いとき、イオノマー架橋；

b) 60℃と水溶液の沸点の間の温度で、膜を塩基性水溶液と接触させ、引き続き室温で、洗浄水のpHがほとんど中性になるまで、膜を脱イオン水中に浸漬して洗浄することによる、イオノマーの官能基の対応する塩への交換；

6) 任意に、室温で、無機の強酸の酸性水溶液、好ましくは硝酸または塩酸中への浸漬による膜処理、および洗浄水のpHがほぼ中性になるまで脱イオン水中への浸漬による洗浄；を含む、多孔性基体の含浸方法。

【請求項2】 ポリマーが650g/eqより高い、好ましくは750g/eqより高い当量を有するとき、工程5a)の架橋が任意である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 ガーレー数>10000(ASTM D 726-58)である完全に塞がれた膜を得るまで、工程

3)および4)が繰り返される、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 工程3)において基体が、15重量%より高い、好ましくは20重量%より高い濃度を有するラテックス中に浸漬される、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 本発明の方法において用いられる多孔性基体が、(a) 小繊維により互いに連結した結節を含む多孔質構造、および/または(b) 相互に連結した小繊維のみにより形成されている多孔性構造、または(c) 組織を有する膜であり、好ましくは膜が0.2μmの多孔度を有するタイプ(a)である、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 フッ素化イオノマーの熱可塑性(パー)フッ素化ポリマー前駆体が、380～1800、好ましくは550～1200g/eqの当量を有する、請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 熱可塑性ポリマーにおける、タイプ(A)の(パー)フッ素化モノマーが、次の：

ー ビニリデンフルオリド(VDF)；

ー $\text{C}_2\sim\text{C}_8$ パーフルオロオレフィン、好ましくはテトラフルオロエチレン(TFE)；

ー クロロトリフルオロエチレン(CTFE)およびプロモトリフルオロエチレンのような、 $\text{C}_2\sim\text{C}_8$ クロロ-および/またはプロモ-および/またはヨード-フルオロオレフィン；

ー (パー)フルオロアルキルビニルエーテル(PAVE) $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$ 、(ここで、 R_f は $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ (パー)フルオロアルキル、例えばトリフルオロメチル、プロモジフルオロメチル、ペンタフルオロプロピルである)；

ー パーフルオロ-オキシアルキルビニルエーテル $\text{CF}_2=\text{CFOX}$ 、(ここで、Xは、1以上のエーテル基を有する $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ パーフルオロ-オキシアルキル、例えばパーフルオロ-2-プロポキシ-プロピルである)から選択され：タイプ(B)のフッ素化モノマーが、次の：

ー $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ；

ー $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2-\text{CXF}-\text{O}]_n-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ；

(ここで、 $\text{X}=\text{Cl}$ 、Fまたは CF_3 ； $n=1\sim10$ の整数)

ー $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ；

ー $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{Ar}-\text{SO}_2\text{F}$ (ここで、Arはアリール環である)；

ー $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{COF}$ ；

ー $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2-\text{CXF}-\text{O}]_n-\text{CF}_2-\text{CFX}-\text{COF}$

(ここで、 $\text{X}=\text{Cl}$ 、Fまたは CF_3 ； n は上記のとおりである)

の1以上から選択される、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

10

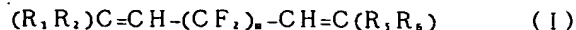
20

30

40

50

【請求項8】 (バー)フッ素化イオノマーが、式：



【式中、mは2～10、好ましくは4～8の整数であり； R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は同一または異なって、水素または C_1 ～ C_8 アルキル基である】のビス-オレフィンから導かれるモノマー単位を0.01～5モル%含む、請求項7に記載の方法。

【請求項9】 フッ素化イオノマーが、：

- TFEから導かれるモノマー単位；
- $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ から導かれるモノマー単位；
- 任意に、式(I)のビス-オレフィンから導かれるモノマー単位；
- 任意に、末端位におけるヨウ素原子を含む、請求項7または8に記載の方法。

【請求項10】 工程5a)の架橋が、イオン性およびラジカル経路の両方により、好ましくは過酸化物経路により起こり得る、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

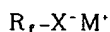
【請求項11】 ラジカル型の架橋が、式(I)のビス-オレフィンの単位および高分子鎖の末端位のヨウ素を含むイオノマーを用いる、請求項10に記載の方法。

【請求項12】 架橋組成物が：

- (a) ポリマーに対して0.5～10重量%、好ましくは1～7重量%の範囲の量の架橋助剤；
 - (b) 任意に弱酸塩と結合していてもよい二価の金属の酸化物または水酸化物から選択され、ポリマーに対して1～15重量%、好ましくは2～10重量%の範囲の量の金属化合物；
 - (c) 増粘剤、色素、抗酸化剤、安定化剤などのような、その他の通常の添加剤；
 - (d) 無機またはポリマーの強化用充填剤、好ましくは任意に小繊維化できるPTFE；
- を含む請求項10または11に記載の方法。

【請求項13】 ラテックスが、5～400nm、好ましくは20～100nmの直径を有する粒子を含む、請求項1～12のいずれかに記載の方法。

【請求項14】 工程1)において、イオノマー性の熱可塑性ポリマーのコロイド状水性分散体中に、式：



【式中、 R_1 は C_1 ～ C_{18} (バー)フルオロアルキル鎖または(バー)フルオロポリオキシアルキレン鎖であり、 X^+ は $-COO^+$ または $-SO_3^+$ であり、 M^- は H^+ 、 NH_4^+ 、アルカリ金属イオンから選択される】のフッ素化界面活性剤が存在する、請求項1～13のいずれかに記載の方法。

【請求項15】 工程2b)で用いられる界面活性剤が、非イオン性、イオン性または両性界面活性剤であり；アニオン性および非イオン性界面活性剤の混合物が好ましく用いられ、ここで界面活性剤分子の疎水性部分

が炭化水素、フッ化炭素、フッ化ポリエーテルまたはシリコンタイプであり得る、請求項1～14のいずれかに記載の方法。

【請求項16】 界面活性剤が、エトキシル単位の数9～10の間であるオクチルフェノキシポリエトキシエタノール化合物であり、ラテックスに対して1～20重量%、さらに好ましくは3～10重量%の量である、請求項15に記載の方法。

【請求項17】 工程6)の後に、さらに加熱工程が150℃～210℃の温度で行われる、請求項1～16のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスの通過が塞がれ、燃料電池および電気化学的な方法に用いられる、または以下に示されるように、例えば化学的もしくは物理的タイプの分離のような用途に使用できる、透明な薄膜を得るために、イオノマー性のフッ素化ポリマーを用いる、多孔性のポリマー基体(担持体、基布)を浸漬するための方法に関する。

【0002】バーフッ素化イオノマーを基にしたポリマーの膜は、電気化学の用途、および一般に電解質の混合物の分離またはアルカリ金属カチオンの選択的輸送が必要な用途に用いられている。特に、それらは選択的透過による燃料電池、塩素-ナトリウム電池、透析装置、電気透析、透析蒸発および蒸気分離に用いられている。

【0003】上記の膜は、イオン性の基に変換可能な官能基を有する熱可塑性形態のポリマー、例えば $-SO_2F$ 基を有し、次いでイオン性の形態に変換されるポリマーの押出し成形により製造され得る。また、膜は、適当な混合溶媒中のイオノマー性のフッ素化ポリマーの溶液を用いて製造され得る。

【0004】

【従来の技術】特に、燃料電池に用いるためには、膜は以下の性質の組合せを有していなければならない：電池の全体の耐用年数に用いられるための低い電気抵抗と十分な機械的堅さ、そして電極の被毒を避けるために酸素を通過させてもいけない。電池において、プロトンの伝導率に対する膜の内部抵抗を減少させ得るように、最も薄い膜厚を有することは有利である。しかしながら、薄い膜厚を有し、望ましくは単独のフッ素化イオノマーにより形成された膜を用いることは、該膜が使用のために十分な機械的性質を有していないので、不可能である。実際に、薄い膜は燃料電池に用いるために補強されなければならない。

【0005】よい機械的性質を有する膜を得るために、スルホン酸の形態にある官能基を有するフッ素化イオノマー溶液を用いる、多孔性のバーフッ素化基体の浸漬に

より、複合膜を製造することが当該技術分野で知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】0.025mmより低い厚さを有し、ガスに対して透過性でなく(ガーレー数>10000)、イオノマー性のフッ素化ポリマーを用いたポリテトラフルオロエチレンの多孔性基体の含浸方法により得られる複合膜が、米国特許第5547551号に記載されている。ここでは、 $-SO_3H$ の形態にあるポリマーの水性アルコール溶液が用いられている。この方法は、可燃性溶媒を用い、環境を汚染するという欠点を有する。前記の特許で用いられる水性アルコール溶液(ナフィオン(Nafion(登録商標) NR50)は、オートクレープ中、 $180^{\circ}C \sim 300^{\circ}C$ の範囲の温度に加熱することにより、 $-SO_3H$ の形態のイオノマーを水および水と混和性の有機溶媒の混液中に可溶化する方法を記載している、米国特許第4453991号に従って製造され得る。スルホン酸形態のフッ素化イオノマーのような超酸の高温での溶解は、プラント腐食の顕著な問題を示す。上記の2つの特許の組み合わせに基づく、前記の膜を製造するための全工程は、工業的に高価であることが明らかである。

【0007】前記の溶液のさらなる欠点は、 $-SO_3H$ の形態のイオノマー量がせいぜい5~10重量%の濃度に達し得ることである。より高い濃度では、粘度が著しく増加し、該溶液はもはや使用できない。その上、多孔性基体が浸漬により含浸されなければならないとき、膜上のイオノマー量を増すために、工程を何度も繰り返すことが必要である。本発明者により行われた試験は、浸漬技術を用いて、基体上に移行され得るイオノマーの量が約30%であることを示した。

【0008】最終の膜におけるイオノマーのより多い量は、燃料電池における膜の使用時間を増すのに望ましい。工業的観点から、膜を得るために用いられる方法は、例えば浸漬方法が用いられるとき、基体の含浸に必要な工程数が減れば減るほど有利である。

【0009】米国特許第5993907号は、酸($-SO_3H$)または塩化された形態にあるパーフッ素化イオノマーの薄い被覆で、小繊維または粉末の形態にあるポリテトラフルオロエチレン基層を覆う方法を記載している。この方法では、低い表面張力を有し、官能性のスルホンフルオリド基を有するポリマー前駆体を含む、ポリマー分散体を用いる。この方法によれば、試料を $-SO_3F$ 形態にあるイオノマー性の分散体中に浸漬し、次いで基層上の沈着を得るために、そのようにして膜で覆われた試料を十分なイオン力を有する塩または酸溶液中に浸漬する。次いで、混合物を $330^{\circ}C \sim 355^{\circ}C$ に加熱して、被膜を基層へ沈着させる。次いで、ポリマーの官能基に対応するスルホン酸基に変換する。基層への被膜の沈着を有利にするために高温での熱処理を必要とするこ

の方法は、多孔性の基層、特に二軸延伸PTFEには適用できない。比較実施例を参照されたい。前記の特許には、多孔性基体を用いることにより塞がれた膜を製造するためのいかなる教唆もない。米国特許第4791081号は、不均質な酸触媒の製造を記載している。この方法は、基体の表面を、官能性の $-SO_3F$ 基を有するフッ素化ポリマーを含む水性エマルジョンで被覆することにより行なわれる。該特許に記載の方法によれば、過剰な水を除去した後、触媒はスルホン性のポリマーの軟化点より高い温度で加熱される。最終工程において、イオノマー性のポリマーの官能基は、それらの酸の形態に変換される。触媒の基体は通常のものであり、その特許では、アルミナ、シリカ、ゼオライト、シリコンカーバイド、アルミナシリカ、ガラス、セラミック、スピネル、クレイ、炭素が挙げられている。ポリマーと基体の間の重量比は、0.1~50重量%の範囲にあり、イオノマーと触媒の全重量に対するイオノマーの重量パーセント0.1~33%に相当する。この範囲において、用いられる基体および触媒が用いられなければならない反応に依存して、基体上のポリマー量は、触媒の生産性のために最適な値に到達する。前記の特許の実施例は、官能性のスルホンフルオリド基を有するフッ素化ポリマーのラテックスから出発し、アルミナまたはシリコンカーバイドを基体として用いる、不均質な触媒の製造を説明している。基体に沈着したポリマー量は、多くても約16%である。本発明者は、多孔性のポリマー基体、例えば二軸延伸多孔性PTFEを用いると、イオノマーが基体に付着しないで容易に流出するため、前記の特許の方法が適用できないことを実証した。この理由により、得られた膜は例えば電気化学的な電池には使用できない。

【0010】先行技術に示されたような酸の形態にあるイオノマーの水性アルコール混合物中の溶液の使用、および $200^{\circ}C$ より高い高温の使用の両方を避け、多孔性のポリマー基体から出発し、水中のイオノマー性ポリマー分散体を用いて含浸を行って、ガスの透過を塞ぐ薄い膜を製造することのできる方法の開発が求められていた。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、使用条件下で不活性なポリマー化合物により形成された多孔性基体の含浸方法であり、その方法は、次の官能基：

- 例えばスルホンフルオリド、特にスルホンフルオリドのような $-SO_3H$ に変換可能な官能基、または
- 例えばアシルフルオリド、特にアシルフルオリドのような $-COOH$ に変換可能な官能基

を含む熱可塑性(パー)フッ素化ポリマーの、水中コロイド分散体を用いることにより行なわれ、該水性分散体の熱可塑性(パー)フッ素化ポリマーは、次のモノマー：

- (A) 少なくとも一つのエチレン不飽和を含む、1以上の(パー)フッ素化モノマーから導かれるモノマー単位、

および(B) 上記の酸基に変換可能な官能基を含む1以上の(パー)フッ素化モノマーの乳化重合により得ることができ、該方法は、次の工程：

1) 少なくとも次のモノマー：

(A) 少なくとも1つのエチレン不飽和を含む、1以上の(パー)フッ素化モノマーから導かれるモノマー単位、および(B) 上記の酸基に変換可能な官能基を含む、1以上の(パー)フッ素化モノマーの乳化重合による、熱可塑性(パー)フッ素化ポリマーの水性コロイド分散体の調製；

2) a) ラテックス中の固形分含量が10%~65重量%、好ましくは20%~50重量%になるように1)で得られる分散体の濃縮または希釈；

b) 40mN/mより低い、好ましくは30mN/mより低い表面張力を有する分散体を得るために界面活性剤の任意の添加；

3) 2b)で得られるラテックスによる多孔性基体の含浸；

4) 熱可塑性形態にあるイオノマー性ポリマーのガラス転移温度より20℃、好ましくは50℃高く、200℃以下、好ましくは80℃~200℃、より好ましくは120℃~200℃の範囲の温度で操作する熱処理；

5) a) 当量が650g/eqより低いとき、イオノマー性ポリマーの架橋、

b) 60℃と水溶液の沸点の間の温度で、膜を塩基性水溶液と接触させ、引き続き室温で洗浄水のpHがほとんど中性になるまで膜を脱イオン水中に浸漬して洗浄することによる、対応する酸(カルボン酸またはスルホン酸)との塩の形態への官能基の変換；

6) 任意に、室温で、無機の強酸の酸水溶液、好ましくは硝酸または塩酸中、H⁺イオンと前工程で用いた塩基のカチオンとの間での実質的に完全な交換を許容するような濃度での浸漬による膜処理、それに続く、洗浄水のpHがほぼ中性に上がるまで脱イオン水中での浸漬による洗浄を含む。

【0012】工程5a)の架橋は、ポリマーが650g/eqより高い、好ましくは750g/eqより高い当量を有するときは任意である。ガーレー数>10000(ASTM D726-58)である、完全に塞がれた膜を得るまで、工程3)および4)は任意に繰り返される。

【0013】本発明の膜は透明であるのが好ましい。これらは、例えば、15重量%より高い乾燥濃度(ポリマー)を有するラテックス中での基体の浸漬(工程3))により得られる。乾燥ポリマーの20重量%より高い濃度でのラテックスを用いて操作すると、基体をラテックス中になった1回通過させて浸漬するだけで、透明な膜が得られる；すなわち、工程3)および4)は繰り返されない。このことは、工業的な観点からは顕著な利点である。

【0014】約10重量%のポリマー濃度を有するラテ

ックスが用いられるとき、膜中に約40重量%のイオノマー量を得るためには、より多数の、いずれにしても常に制限された数の通過が必要である。浸漬による場合、10より少ない通過数で十分である。

【0015】本発明者は、思いがけなく、驚いたことに、工程2b)に示した表面張力を有していれば、多孔性基体が、酸に変換可能な基を有するフッ素化イオノマーの重合ラテックスを用いることにより含浸され得ることを見出した。しかしながら、この工程は、工程5)の後の最終的な基体含浸を得るのに十分ではない。事実、工程4)を行なうことが必須であることが見出された。ラテックスの表面張力の決定は、実施例に示す方法に従って行なわれる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の方法において用いられる多孔性基体は、(a) 小繊維により互いに連結した結節を含む多孔質構造、および/または(b) 相互に連結した小繊維のみにより形成されている多孔性構造、または(c) 組織を有する膜である。これらの多孔性基体は市場で入手可能である。好ましくは多孔性基体は、0.2μmの多孔度(細孔の平均サイズ)を有する、発泡(二軸延伸)PTFEにより形成されたタイプ(a)の膜である。この基体は、W.L. Gore & Associates, Inc., Elkton, Md.により、商標ゴア-テックス(GORE-TEX (登録商標))で販売されている。

【0017】好ましくは、用いられる基体は、1~100μm、より好ましくは2.5μmより薄い厚さを有する。フッ素化イオノマーの熱可塑性(パー)フッ素化ポリマー前駆体は、380~1800、好ましくは550~1200g/eqの当量を有する。

【0018】好ましくは、該熱可塑性ポリマーにおいて、タイプ(A)の(パー)フッ素化モノマーは、次のものから選択される：

— ビニリデンフルオライド(VDF)；

— C₂~C₆パーフルオロオレフィン、好ましくはテトラフルオロエチレン(TFE)；

— クロロトリフルオロエチレン(CTFE)およびプロモトリフルオロエチレンのような、C₂~C₆クロロ-および/またはプロモ-および/またはヨード-フルオロオレフィン；

— (パー)フルオロアルキルビニルエーテル(PAVE) C_F₂=C_FOR_n、(ここで、R_nはC₁~C₆(パー)フルオロアルキル、例えばトリフルオロメチル、プロモジフルオロメチル、ペンタフルオロプロピルである)；

— パーフルオロ-オキシアルキルビニルエーテルCF₂=C_FOX、(ここで、Xは1以上のエーテル基を有するC₁~C₁₂パーフルオロ-オキシアルキル、例えばパーフルオロ-2-プロポキシ-プロピルである)。

【0019】好ましくは、タイプ(B)のフッ素化モノマーは、次の1以上から選択される：

- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-SO_2F$;
- $F_2C=CF-O-[CF_2-CXF-O]_n-CF_2-CF_2-SO_2F$;

(ここで、 $X=Cl$ 、 F または CF_3 ; $n=1\sim 10$ の整数)

- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2F$;
- $F_2C=CF-Ar-SO_2F$ (ここで、 Ar はアリー *
(R_1, R_2) $C=CH-(CF_2)_n-CH=C(R_1, R_2)$ (I))

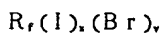
[式中、 m は2~10、好ましくは4~8の整数であり ; R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、同一または異なって、水素 または $C_1\sim C_4$ アルキル基である]のビス-オレフィン から導かれるモノマー単位を0.01~5モル%含む。

[0020] 単位より多い不飽和数を有する式(I)のビス-オレフィンのコモノマーとしての導入は、コモノマーが重合中にイオノマーを前-架橋させる目的を有するので有利である。ビス-オレフィンの導入は、最終のレチクル(reticulate)を形成する主鎖の長さを増すという利点をさらに有する。好ましくは、本発明のフッ素化イオノマーは :

- TFEから導かれるモノマー単位 ;
- $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ から導かれるモノマー単位 ;
- 任意に、式(I)のビス-オレフィンから導かれるモノマー単位 ;
- 任意に、末端位におけるヨウ素原子を含む。

[0021] 前記のヨウ素および/または臭素原子の鎖中への導入に関しては、(例えば米国特許第4035565号および米国特許第4694045号に記載されているような)2~10の炭素原子を有するブromoおよび/またはヨウドオレフィン、あるいは(米国特許第4745165号、米国特許第4564662号、ヨーロッパ特許第199138号に記載されているような)ヨウドおよび/またはブromoフルオロアルキルビニルエーテルのような、ブromo化および/またはヨウ素化されたキュアサイトコモノマーを、最終生成物中におけるキュアサイトコモノマーの含量が、一般に他の基本モノマー単位100モル当たり、0.05~2モルの範囲で含まれるような量で、反応混合物中に添加することにより成し遂げられる。

[0022] あるいは、キュアサイトコモノマーとの組合わせにおいても、例えば式 :



[式中、 R_f は1~8炭素原子を有する(パー)フルオロアルキルまたは(パー)フルオロクロアルキルであり、一方 x および y は $1 \leq x+y \leq 2$ という条件で0~2の整数である]のような、ヨウ素化および/またはブromo化された連鎖移動剤を反応混合物に添加することにより、ヨウ素および/または臭素末端原子を導入することが可能である(例えば米国特許第4243770号および

*ル環である) ;

- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-COF$;
- $F_2C=CF-O-[CF_2-CXF-O]_n-CF_2-CFX-COF$;

(ここで、 $X=Cl$ 、 F または CF_3 ; n は上記のとおりである)。

任意に、本発明の(パー)フッ素化イオノマーは、式 :



び米国特許第4943662号を参照)。米国特許第5173553号に従って、アルカリまたはアルカリ土類金属のヨウ化物および/または臭化物を連鎖移動剤として用いることも可能である。

[0023] 工程5a)の架橋は、イオン性およびラジカル経路の両方により起こり得る。混合架橋も用いられ得る。好ましくは、架橋は、過酸化物経路により起こり、そのためには、イオノマーは高分子の鎖部および/または末端部にラジカルの攻撃部位、例えば、ヨウ素および/または臭素原子を含んでいなければならない。ラジカル架橋は、イオノマーがビス-オレフィン単位を含むとき、該ビス-オレフィンの炭素原子上でも起こり得る。

[0024] イオン型の架橋は、先行技術におけるイオノマーの公知方法に従って起こる。例えば、スルホン性イオノマーの架橋には、2つの $-SO_2F$ 基の間での反応を許容する架橋剤が加えられる。国際特許出願公開WO99/38897号参照。

[0025] 好ましくは、ラジカル型の架橋は、式(I)のビス-オレフィンの単位および高分子鎖の末端部のヨウ素を含むイオノマーを用いる。本発明のスルホン性イオノマーがラジカル法により架橋されるとき、用いられる過酸化物のタイプにもよるが、加熱によりラジカルを生成し得る適当な過酸化物の添加により、先行技術の公知の温度で操作される。一般に、過酸化物の量は、ポリマーに対して0.1~10重量%の間である。過酸化物のうち、例えばジ-ターブチルパーオキシドおよび2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターブチルパーオキシ)ヘキサンのようなジアルキルパーオキシド ; ジクミルパーオキシド ; ジベンゾイルパーオキシド ; ジターブチルパーベンゾエート ; ジ-1,3-ジメチル-3-(ターブチルパーオキシ)ブチルカルボネートが挙げられる。その他の過酸化物システムは、例えば、ヨーロッパ特許第136596号およびヨーロッパ特許第410351号に記載されている。

[0026] 架橋組成物は、さらに :

- (a) ポリマーに対して0.5~10%、好ましくは1~7重量%の範囲の量の架橋助剤 ; これらのうち : トリアリル-シアヌレート ; トリアリル-イソシアヌレート(TAIC) ; トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジン ; トリアリルホスファイト ; N,N'-ジアリルアクリルアミド ; N,N,N',N'-テトラアリルマロンアミド ; トリビニル

イソシアヌレート；2,4,6-トリビニルメチルトリシロキサン；N,N'-ビスアリルビスクロオクト-7-エンジスシンイミド(BOSA)；式(1)のビスオレフィン；トリアジンが挙げられる；

(b) 例えば、Mg、Zn、CaまたはPbのような二価の金属の酸化物または水酸化物、任意に弱酸と結合した塩、例えばBa、Na、K、Pb、Caのステアリン酸塩、安息香酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩またはリン酸塩から選択され、ポリマーに対して1～15%、好ましくは2～10重量%の範囲の量の金属化合物；

(c) 増粘剤、色素、抗酸化剤、安定化剤などのような、その他の通常の添加剤；

(d) 無機またはポリマーの強化用充填剤、好ましくは任意に小繊維化できるPTFE。好ましくは、PTFE充填剤は10～100nm、好ましくは10～60nmの大きさを有する。

【0027】工程5a)の架橋を行なうために、フッ素化溶媒、例えばパーフルオロポリエーテル、鎖末端基に1つまたは2つの水素を任意に含む、例えばガルデン(登録商標)中に架橋組成物を分散させ、次いで工程4)で得られた膜を浸し、100℃～200℃の温度で加熱することにより架橋を行なう。架橋組成物を分散させるのに使用できる溶媒は、他の溶媒、例えばテトラヒドロフランと混合して用いることもできる。

【0028】本発明による方法に使用できるラテックスは、5～400nm、好ましくは20～100nmの平均直径を有する粒子を含む。平均直径は、実施例に示されているようにして決定される。用いられるラテックス粒子の平均直径は、基体の細孔サイズに依存する。0.2μmの細孔サイズを有する基体には、ラテックスは200nmより小さい平均粒子径を有していなければならない。

【0029】そのようなラテックスは、任意に第一鉄、銅もしくは銀塩、またはその他の容易に酸化され得る金属と組み合わせて、ラジカル開始剤(例えば、アルカリまたはアンモニウムパーサルフェート、パーホスフェート、パーボレートもしくはパーカルボネート)の存在下に、先行技術で周知方法に従って、水性エマルジョン中でのモノマーの重合により得られる。

【0030】イオノマー性の熱可塑性ポリマーのコロイド状水性分散体中には、種々のタイプの界面活性剤も通常存在する。それらの中でも式：

$R_f-X^+M^-$ (式中、 R_f は $C_8\sim C_{18}$ (パー)フルオロアルキル鎖または(パー)フルオロポリオキシアルキレン鎖であり、 X^- は $-COO^-$ または $-SO_3^-$ であり、 M^+ は： H^+ 、 NH_4^+ 、アルカリ金属イオンから選択される)のフッ素化界面活性剤が特に好ましい。最も広く用いられるもののうち、我々はアンモニウムパーフルオロオクタノエート、1以上のカルボキシ基で終わっている(パー)フルオロポリオキシアルキレンなどを思い出す。

【0031】重合反応は、一般に、25～120℃の範囲の温度で、3MPa以下の圧力下に行なわれる。重合は、米国特許第4789717号および米国特許第4864006号に従って、パーフルオロポリオキシアルキレンの分散またはマイクロエマルジョンを用いて行なうのが好ましい。

【0032】工程2b)で用いられる界面活性剤は、非イオン性、イオン性または両性界面活性剤であり得る。アニオン性および非イオン性界面活性剤の混合物を用いるのが好ましい。界面活性剤分子の疎水性部分は、炭化水素、フッ化炭素、フルオロポリエーテル、またはシリコンタイプであり得る。

【0033】界面活性剤の例は、エトキシ単位(EO)の数が3～50の間であり、 $C_8\sim C_{18}$ アルキル鎖を有する、エトキシ化されたモノ、ジおよびトリアルキルフェノール；EO単位の数3～50の間であり、 $C_8\sim C_{18}$ アルキル鎖を有するエトキシ化された脂肪族アルコール； $C_8\sim C_{12}$ アルキル硫酸アンモニウムまたはアルカリ金属塩；硫酸と、EO単位の数4～50の間にあるエトキシ化された $C_{12}\sim C_{18}$ アルカノールとのヘミエステル； $C_{12}\sim C_{18}$ アルキルスルホン酸、または芳香環の6炭素原子と $C_8\sim C_{18}$ アルキル鎖を有するアルキルアールスルホン酸である。

【0034】非イオン性界面活性剤の例は、商標トリトン(登録商標)X100でローム・アンド・ハースから販売されている、エトキシ単位の数9～10の間にあるオクチルフェノキシポリエトキシエタノール化合物である。本発明の方法に使用できる界面活性剤のその他の例は、一方または両方の芳香環上に $C_8\sim C_{18}$ アルキル鎖を含む、ビス(フェニルスルホン)酸ならびにそのアンモニウムおよびアルカリ金属塩である。これらの化合物は公知であり、例えば米国特許第4269749号に記載のようにして得られる。

【0035】用いられるフッ素化界面活性剤は、ラテックスを得るための水性乳化重合に用いられるものであり得る。そのような界面活性剤の具体的な例は：アンモニウムパーフルオロオクタノエート、1つまたは2つのカルボン酸基で終わっている(パー)フルオロポリオキシアルキレンである。

【0036】上記のように、工程3b)における表面張力の調整は、界面活性剤を用いて行なわれる。例えば、トリトン(登録商標)が用いられるとき、ラテックスに対して1重量%～20重量%、さらに好ましくは3重量%～10重量%の量がラテックスに添加される。

【0037】本発明の方法の工程2a)において、用いられるコロイド状分散体は、水の添加または除去により、種々のポリマー濃度で調製され得る。後者の場合、ラテックスの凝集を避けるために、例えば相分離による濃縮方法を用い、出発ラテックスに対してポリマーが豊富な相を得て、上記のタイプの界面活性剤を加えること

ができる。

【0038】本発明の方法の工程3)において、基体の含浸は、任意の機械的攪拌の存在下に、濃縮ラテックス中への浸漬により行なうことができ、あるいは含浸は例えば刷毛、スプレーガン、ロールを用いるようなその他の方法により、またはその他の従来の含浸方法により行なうことができる。好ましくは浸漬による方法が用いられ、さらに好ましくは1~10重量%の量の工程2b)のトリトン(登録商標)X100、分散体中のイオノマー含量20重量%以上で用いられる。この条件下での操作により、多孔性基体の含浸は、1回だけの通過(すなわち、工程3)および4)を1回行なうだけで既にイオノマーの最大量で得られる。

【0039】工程4)の終わりに、前記のように、膜はASTM D726-58試験を満足し、透明であるのが好ましい。このような最後の性質は、基体の細孔が完全に充満されていることを示すからである。膜が不透明のとき、これは基体の細孔がイオノマーで完全に充満されていないことの指標である。イオノマー官能基の対応する塩の形態への変換、工程5b)は、IRスペクトロスコピーにより追跡される。工程5)は、 SO_3^- 基のバンドが、約 1060 cm^{-1} 、または COO^- 基のバンドが、約 1680 cm^{-1} でコンスタントに残るときに終わる。

【0040】任意的な工程6)は、膜が燃料電池のセパレーターとして用いられるときに行なわれる。この工程は、膜がその他の電気化学的用途に用いられるときには任意である。この場合、例えばリチウムイオン電池の場合のように、イオノマーの酸基が塩化されている膜が燃料電池への適用に必要とされる。任意に、本発明による方法の終わり(工程6))において、 $150^\circ\text{C} \sim 210^\circ\text{C}$ の温度でのさらなる加熱工程(後処理-工程7))は、膜が電池内で使用される間に抽出され得る物質の量を低減させ、電池自体の性能の変動を避けるのに有効である。

【0041】上記のように、本発明の方法は、酸の形態の(パー)フッ素化イオノマーの溶液の調製を避けた膜の含浸を可能にし、したがってこの溶液調製工程を含む先行技術の方法により示される腐食の問題を回避できる。その上、本発明による方法では、高濃度を有するラテックスを用いることが可能である。この方法において、多量のポリマー(イオノマー)を含む膜を得るために必要とされる通過を低減することができる。以下の実施例は、本発明を説明するものであり、その適用範囲を限定するものではない。

【0042】実施例

特徴づけ

【0043】酸の形態へ変換可能な基を有するイオノマー性ポリマーTgの測定

ガラス転移温度はモジュール損失の最大に対応する温度であり、 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の温度勾配で、1Hzの振動数で強制

的な振れを有する、トーションアル・アレス(登録商標)・レオメトリック・ベンジラムを用いて、DIB53545に従って機械的に測定される。

【0044】ラテックス表面張力の測定

表面張力は、 25°C で、フー(Huh)およびメイソン(Mason)補正因子を用いることにより、ASTM D1131法に従って、デュノイ(DuNouy)法により測定した。

【0045】通気性(ガーレイ数)の測定

空気に対する透過性のガーレイ試験は、 6.45 cm^3 (1平方インチ)の表面を有する膜を通して、 12 cm の水柱に相当する圧力の下に、空気 100 ml の流れを得るのに必要な時間を秒で測定する。測定はガーレイ・タイプ・ポロシメーター(ASTM D726-58)中で行う。装置のシリンダー上に試料を固定し、シーリング板の間に固定する。次いで、シリンダーをゆっくりと下ろす。膜を通して 100 ml 容量の空気をシリンダーから放出するのに必要な時間(秒)を記録するために、光電池に接続した自動クロノメーターを用いる。この時間はガーレイ数として示される。

【0046】膜中のイオノマーの量の測定

試験される試料中に存在するイオノマーの量は、膜の最初の重量を知った上で秤量することによって計算される。

【0047】ラテックス中の固体粒子の平均直径の測定
粒子径の測定は、Brookhaven Instrument Co. により販売されているゴニオメーターB1200SMおよびコリレーターB19000ATにより構成される装置を用いて流体力学的半径を測定する、動的光拡散法により行われた。

【0048】含浸された膜の厚さの測定

厚さはミットヨ・デジマティック・インジケーターIDF-130型マイクロメーターにより測定された。

【0049】基体構造の検査

基体構造は、ケンブリッジ(登録商標)S200顕微鏡を用いる走査型電子顕微鏡により、倍率 $5200\times$ で検査された。

【0050】実施例1

842 g/eq の当量を有し、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 官能基を有するイオノマー62重量%を含み、本発明の方法でガスに対して完全に塞がれている膜の製造

$0.2\text{ }\mu\text{m}$ の平均細孔径を有すると生産者により明示され、 $40 \pm 5\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する、発泡PTFE基体、ゴア-テックス(登録商標)GMP20223を、内径 60 mm を有するPTFEの円形支持材上に装着する。ガーレイ数は 9.6 s であり、したがって基体は多孔性であり、ガスに対して塞がれていない。

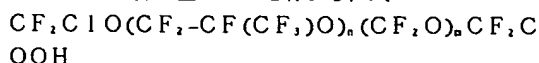
【0051】重合ラテックス

2リットルのオートクレーブ中に、以下の反応試剤を導入する：

— 脱塩水 1300 ml ；

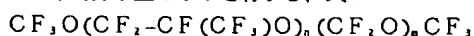
— 式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ のモノマー 45 g ;

— 平均分子量600を有する、式 :



[式中、 $n/m=10$] の、酸末端基を有するパーフルオロポリオキシアルキレン 8.9 ml ;

— 平均分子量450を有する、式 :



[式中、 $n/m=20$] の、パーフルオロポリエーテル 10 油、ガルデン(登録商標)D02 4.1 ml ;

— NH_4OH の30容量%水溶液 4.1 ml ;

— 水 16.4 g

を予め混合して得られたパーフルオロポリオキシアルキレンのマイクロエマルジョン 31.5 ml。

【0052】700 rpm で攪拌下に維持したオートクレープを75℃に加熱した。次いで、過硫酸アンモニウム0.13 g をオートクレープの中に仕込む。TFEを導入して、圧力を11相対バール(1.1 MPa)に上げる。反応は1分後に始まる。重合の間、式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ のスルホン性モノマー7.5 ml を、TFEの仕込み21 g 毎に添加する。反応器に仕込まれたTFEの全量は400 g に等しい。反応開始から1600分後に、攪拌を減らし、反応器を冷却し、TFEを排出することにより、反応を停止する。生成したラテックスは、26.9重量%の固体含量を有し、粒子は66 nm の平均直径を有する。

【0053】滴定により決定されたポリマー組成は、TFE 84.8モル%およびスルホン性モノマー15.1モル%であり、当量842という結果になった。ガラス転移温度(T_g)は31℃である。ラテックスは表面張力45 mN/mを有する。次いで、得られたラテックスに、トリトン(登録商標)X100(ローム・アンド・ハース(登録商標))を、濃縮後、以下に示す界面活性剤量となるように加える。次いで、ラテックス中のポリマー濃度が44.4重量%となり、トリトン(登録商標)X100中の含量が4.8重量%となるような量の水を、蒸発により除去する。ラテックスは表面張力23 mN/mを有する。

【0054】膜は、ラテックス中に5分間浸漬することにより含浸される(工程3))。過剰のラテックスを吸い取り紙を用いる乾燥により除去した後に、膜を換気されている150℃の乾燥炉中に、60秒間置いた(工程4))。ガスの流れに対して塞がれた透明な膜が、ASTM D726-58試験に従って得られる(ガーレイ>10000 s)。スルホンフルオライドの形態にあるイオノマーの含量は61重量%に等しい。 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基を $-\text{SO}_3\text{H}$ に変換するために、塞がれた膜をまずNaOHの10重量%水溶液中に、80℃で4時間浸漬する。時間は、説明中に示したように、IRスペクトロスコピー

により、 SO_3^- 基のバンドの増加を追跡しながら決定した。 $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ の形態にあるイオノマーの含量は67重量%に等しい。

【0055】蒸留水中で中間物を洗浄した後、膜をHClの20重量%溶液中に、室温で24時間浸漬した。最後に、洗浄水のpHがほぼ中性になるまで、蒸留水中でさらに何回も洗浄した。この方法の最後に、透明な膜の測定された全体の厚さは $30 \pm 4 \mu\text{m}$ であり；イオノマー含量は膜全体の重さに対して61%であり、ガーレイ数は10000秒より高い。したがって、膜はガスの流れに対して完全に塞がれている。

【0056】実施例2

官能性の $-\text{SO}_3\text{H}$ 基および当量842 g/eq を有するイオノマーを60重量%含み、ガスに対して塞がれた膜の製造

実施例1の方法を、ラテックス濃縮工程まで繰り返す。分散体の7重量%に等しい量のトリトン(登録商標)X100と共にラテックスを加えた。次いで、ラテックスを約65℃で6時間加熱した。この温度は、系の曇点より高い。一晩ゆっくりと冷却した後、ラテックスは2相に分離し：上相を除去し、33重量%のポリマー濃度および6重量%のトリトンを含む下相を、多孔性の膜の含浸に用いる。

【0057】表面張力は22 mN/mである。含浸工程(工程3))は実施例1のように行なう。工程4))における乾燥温度は160℃であり、時間は90 sである。ガスに対して塞がれた透明な膜は、ASTM D726-58試験(ガーレイ数>10000)に従って得られる。 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基の $-\text{SO}_3\text{H}$ への変換は、KOHの10重量%水溶液を用いて、90℃で4時間行った。塞がれた透明な膜の厚さは $26 \pm 5 \mu\text{m}$ であり、イオノマー含量は膜の重量に対して60%であり、ガーレイ数は10000秒より高い。したがって、膜はガスの流れに対して完全に塞がれている。

【0058】実施例3

官能性の $-\text{SO}_3\text{H}$ 基および当量1100 g/eq を有するイオノマーを63重量%含み、ガスに対して塞がれた膜の製造

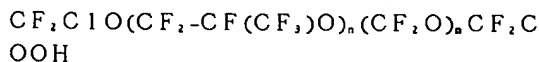
発泡PTFE膜を実施例1のように用いる。重合ラテックスは、以下の方法に従ってマイクロエマルジョン中で製造される。

【0059】2リットルのオートクレープ中に、以下の反応試剤を導入する：

— 脱塩水 1200 ml ;

— 式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ のモノマー 74 g ;

— 平均分子量600を有する、式 :



[式中、 $n/m=10$] の、酸末端基を有するパーフルオ

ロポリオキシアルキレン8.9ml;
 - 平均分子量450を有する、式:
 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$
 [式中、 $n/m=2.0$]の、パーフルオロポリエーテル
 油、ガルデン(登録商標)D02 3.9ml;
 - NH_4OH の30容量%水溶液3.9ml;
 - 水15.2g

を混合して得られたパーフルオロポリオキシアルキレン
 のマイクロエマルジョン29.4ml。

【0060】700rpmで攪拌下に維持したオートク
 レーブを75℃に加熱した。次いで、過硫酸アンモニウ
 ムの0.4g/l溶液50mlをオートクレーブ中に仕込
 む。TFEを導入して圧力を13相対バール(1.3MP
 a)に上げる。反応は1分後に始まる。重合の間、式
 $\text{CF}_3=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{F}$ のスルホン性モノマ
 -5.3mlを、TFEの仕込み7.5g毎に添加する。
 反応器に仕込まれたTFEの全量は150gに等しい。
 反応開始から1600分後に、攪拌を減らし、反応器を
 冷却し、TFEを排出することにより、反応を停止す
 る。生成したラテックスは、16重量%の固体含量およ
 び44mN/mの表面張力を有し、粒子は63nmの平均
 直径を有する。

【0061】滴定により決定されたポリマー組成は、T
 FE89.1モル%およびスルホン性モノマー10.9モ
 ル%であり、1100g/モルまたはg/eqの当量に等
 しいという結果になった。ガラス転移温度(Tg)は46
 ℃である。トリトン(登録商標)X100を加えた後のラ
 テックスを、32.2重量%に等しいポリマー濃度およ
 び7.5重量%に等しいトリトン(登録商標)X100の
 含量となるまで、水を蒸発させて濃縮する。表面張力は
 22mN/mである。

【0062】膜は実施例1のように含浸される(工程
 3))。工程4)において、乾燥温度は160℃で、時間
 は90sであった。工程4)の最後に、ガスの流れに対
 して塞がれた透明な膜が、ASTM D726-58試験
 (ガーレイ数>10000s)に従って得られる。官能基
 の変換は、実施例1に記載された条件下で成し遂げられ
 た。透明な膜の厚さは $24 \pm 2 \mu\text{m}$ であり、イオノマー
 含量は膜の重量に対して63%である。膜は10000
 秒より高いガーレイ数を有し、したがってそれはガスの
 流れに対して完全に塞がれている。

【0063】実施例4

燃料電池における実施例1の膜のコンダクタンスの測定
 実施例1の膜は、75℃で活性領域 10cm^2 を有する
 燃料電池内で、両電極において2.5絶対気圧の水素と
 空気で操作し、80℃でガスを加湿して試験する。コン
 ダクタンスは、 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で測定し、 $0.7\text{A}/(\text{cm}^2 \times \text{V})$ という結果になった。この値は、燃料
 電池への適用に求められるものに十分である。

【0064】実施例5

本発明の方法の最後に、異なった温度での熱後処理を行
 なう、ガスに対して塞がれた膜の製造

実施例1の膜を用いた。膜を4つの部分に分割した。3
 つの部分それぞれ、150℃、180℃および210
 ℃で換気されている乾燥炉中に3分間置いた。次いで、
 試料を室温で24時間真空下に乾燥し、次いで沸騰水中
 に30分間浸漬した。この期間の最後に、吸着された水
 の量を決定するために膜を秤量する。最後に、それらを
 室温で24時間真空下に乾燥し、次いで膜の重さを測定
 する。沸騰水中での水和後および最終乾燥後の膜の4つ
 の部分のそれぞれの重さの変動を表1に示す。そこには
 ガーレイ数も示されている。表は、熱処理が沸騰水中に
 抽出され得るイオノマーの量を減少させることを示して
 いる。試験の最後に熱処理された膜の部分は、未処理の
 もののように透明であった。

【0065】実施例6(比較)

界面活性剤を添加しないで重合法により得られたラテッ
 クスを用いる膜の含浸

ポリマーの濃度26.9重量%で同じラテックスのアリ
 コットを用いて実施例1に記載の含浸方法を繰り返す。
 浸漬による含浸工程(3)は4時間である。工程(3)+
 (4)をさらに2回繰り返した。変換工程は実施例1に記
 載されたとおりである。膜中の最終イオノマーの含量は
 11重量%であり、膜厚は $26 \pm 2 \mu\text{m}$ であり、ガー
 レイ数12sである。したがって、本発明の工程4を行っ
 たにもかかわらず、膜はガスの流れに対して塞がれてい
 ない。

【0066】実施例7

固体濃度10%および界面活性剤濃度3重量%を有する
 ラテックスを用いる膜の製造

用いた膜とラテックスは実施例1のものである。ポリマ
 -濃度が10重量%になるまでラテックスを希釈し、次
 いで界面活性剤トリトン(登録商標)X100を、分散体
 を基に3重量%に等しい量となるように加えた。表面張
 力は24mN/mである。工程3)および4)を実施例1
 に記載した条件下に行い、膜の重量増加およびそれぞ
 れの工程後のガーレイ数を測定した。膜に対する重量百分
 率として41%のイオノマー含量を有し、ガスの流れに
 対して塞がれた膜を得るために、全8回工程を行なう必
 要がある。この実施例において、工程(5)および(6)は
 行なわれなかった。

【0067】実施例8

3重量%の界面活性剤濃度を用いて、濃度16%を有す
 るラテックスから出発する膜の製造

実施例1のラテックスをポリマー濃度が16重量%にな
 るまで希釈した以外は、実施例7を繰り返す。表面張力
 は24mN/mである。全工程(3)+(4)を3回行っ
 て、塞がれた透明な膜を得る。イオノマーの百分率は、
 膜の全重量に対して42重量%である。

50 【0068】実施例9

3重量%の界面活性剤濃度を用いて、濃度28%を有するラテックスから出発する膜の製造

膜に対して28重量%のポリマー濃度になるまで実施例1のラテックスを蒸発により濃縮した以外は、実施例7を繰り返す。表面張力は23mN/mである。工程(3)+(4)を1回だけ行って、塞がれた透明な膜を得る。イオノマーの百分率は、膜の全重量に対して45重量%である。表面張力は22mN/mである。

【0069】実施例10

3重量%の界面活性剤濃度を用いて、濃度40%を有するラテックスから出発する膜の製造

40重量%のポリマー濃度になるまで実施例1のラテックスを蒸発により濃縮した以外は、実施例7を繰り返す。表面張力は24mN/mである。工程(3)+(4)を1回だけ行って、塞がれた透明な膜を得る。イオノマーの百分率は、膜の全重量に対して57重量%である。

【0070】実施例11

1重量%の界面活性剤濃度を用いて、濃度28%を有するラテックスから出発する膜の製造

蒸発により28%に濃縮した実施例1のラテックスに、界面活性剤、トリトン(登録商標)X100を、分散体重量を基に1重量%に等しくなるように加える。表面張力は25mN/mである。工程(3)および(4)を実施例1に記載の条件下に行った。工程(3)+(4)を1回だけ行って、塞がれた透明な膜を得る。イオノマーの百分率は、膜の全重量に対して44重量%である。

【0071】実施例12(比較)

本発明による方法に使用可能な多孔性基体の300℃における熱処理の効果

実施例1で用いた多孔性基体により得られた直径40mmを有する小さなディスクを、300℃で換気されている乾燥炉中に1時間置いた。試験の終わりに冷却した後、試験片の形が、短径26.5mmおよび長径32mmを有する楕円に似てきたことに気づいた。処理前後の物品の形態を、電子顕微鏡により評価した。処理後の物品は、基体中に最初に存在していた小繊維の明らかな凝結を伴う細孔径の著しい減少を示す。処理前後の基体に関する図1および2を参照されたい。したがって、示された温度での熱処理は、基体の最初の構造を変えており、それはもはや使用できない。

【0072】実施例13(比較)

米国特許第4791081号によるラテックス(実施例1)自体での多孔性基体の含浸

本発明の実施例1で用いたような、発泡PTFE膜、ゴア-テックス(登録商標)を、本発明の実施例1に記載したのと同じラテックス12gを脱イオン水50ml中に

希釈して得られた分散体中に浸漬した。表面張力は46mN/mである。攪拌下に加熱して水をゆっくり除去した。引き続き膜を乾燥炉中、250℃で20分間加熱した。この工程の後で、膜は不透明であり、イオノマーの集積帯を示す。この集積帯は、本発明の方法によるその後の加水分解および酸性化処理で容易に除去される。ガーレイ数は12秒であり、したがって膜は塞がれていない。それゆえ、このようにして得られた膜は本発明で望まれる用途には用いることができない。

【0073】実施例14

0.3重量%に等しい量の界面活性剤、トリトン(登録商標)X100を加えたこと以外は、実施例11を繰り返した。表面張力は37mN/mである。実施例1に記載の条件下で工程(3)および(4)を行った。工程(3)+(4)の全部を5回繰り返した後に、塞がれてはいるが不透明な膜を得る。イオノマーの百分率は膜の全重量に対して40重量%である。

【0074】実施例15

0.6重量%に等しい量の界面活性剤トリトン(登録商標)X100を加えたこと以外は、実施例11を繰り返した。表面張力は30mN/mである。実施例1に記載の条件下で工程(3)および(4)を行った。工程(3)+(4)の全部を4回繰り返した後に、塞がれてはいるが不透明な膜を得る。イオノマーの百分率は膜の全重量に対して45重量%である。

【0075】実施例16

-COO⁻NH₄⁺末端基を有し、分子量が約500のパーフルオロポリエーテル界面活性剤を0.3重量%に等しい量加えたこと以外は、実施例11を繰り返した。表面張力は34mN/mである。実施例1に記載の条件下で工程(3)および(4)を行った。工程(3)+(4)の全部を5回繰り返した後に、塞がれてはいるが不透明な膜を得る。イオノマーの百分率は膜の全重量に対して45重量%である。

【0076】実施例17

-COO⁻NH₄⁺末端基を有し、分子量が約500のパーフルオロポリエーテル界面活性剤を1重量%に等しい量加えたこと以外は、実施例11を繰り返した。表面張力は21mN/mである。実施例1に記載の条件下で工程(3)および(4)を行った。工程(3)+(4)の全部を3回繰り返した後に、塞がれてはいるが不透明な膜を得る。イオノマーの百分率は膜の全重量に対して45重量%である。

【0077】

【表1】

実施例5-4つの部分に分割した膜：それぞれの部分について、処理温度(T)、水和工程後の増加重量%(Δp)、損失イオノマー百分率(ΔI)およびガーレイ数(NG)を示す

部分	T(°C)	Δp %	ΔI %	NG
1	処理せず	13	16.1	$>10^4$
2	150	21	12.9	$>10^4$
3	180	21	9.7	$>10^4$
4	210	21	4.5	$>10^4$

【0078】

【発明の効果】本発明の方法により、十分な強度を有 *

*し、ガスの通過を塞いで電極の被毒を避け得る、特に燃料電池に適した透明な薄膜が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 アンドレア ベレゴ
イタリア、20100 ミラノ、ヴィア ジー・
ビー、ラサリオ 5

Fターム(参考) 4F071 AA26 AA27 AF36 FB01 FC01
FD02 FD03
4F074 AA38 AA39 CE15 CE50 CE93
DA24 DA49
5H026 AA06 BB10 CX04 EE19 HH00
HH05 HH08